

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/38835 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 3/56, 3/10

(74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12747

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, IN, JP, KR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. November 2001 (03.11.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
00124672.7 11. November 2000 (11.11.2000) EP

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ENTHONE, INC. [US/US]; 350 Frontage Road, West Haven, CT 06516 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HORSTHEMKE, Helmut [DE/DE]; Volksgartenstrasse 17, 40227 Düsseldorf (DE).

(54) Title: METHOD FOR THE DEPOSITION OF A CHROMIUM ALLOY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG EINER CHROMLEGIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the electrolytic coating of materials, in particular metallic materials, whereby a chromium alloy is deposited from an electrolyte, comprising at least chromic acid, sulphuric acid, an isopolyanion-forming metal, a short-chain aliphatic sulphonic acid, the salts and/or halo-derivatives thereof and fluorides. According to the invention, an alloy can be deposited, which can comprise a high proportion of isopolyanion-forming metal as a result of the combined addition of the short-chain aliphatic sulphonic acid with the fluorides and is nevertheless smooth and lustrous. In comparison with the alloy coatings known in the state of the art, in particular chrome/molybdenum alloys the above is a definite advantage. Furthermore, the presence of fluorides in particular leads to the above deposited coatings having a significantly higher hardness.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen, insbesondere metallischen Werkstoffen, wobei eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der wenigstens Chromsäure, Schwefelsäure, ein Isopolyanionen ausbildendes Metall, eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate sowie fluoride enthält. Durch die Erfindung kann eine Legierung abgeschieden werden, die aufgrund der kombinierten Zugabe der kurzkettigen aliphatischen Sulfonsäuren mit den Fluoride einen höheren Anteil an Isopolyanionen ausbildenden Metall aufweisen kann und trotzdem glatt und glänzend ist. Dies ist gegenüber dem im Stand der Technik bekannten Legierungsschichten, insbesondere den Chrom-Molybdän-Legierungsschichten, ein entscheidender Vorteil. Das Vorhandensein von Fluoriden im Elektrolyten führt ferner insbesondere dazu, dass die erfindungsgemäss abgeschiedenen Schichten eine signifikant höhere Härte aufweisen.

WO 02/38835 A1

Verfahren zur Abscheidung einer Chromlegierung

Die Verwendung von Chrom zur Oberflächenveredelung wird seit langem in der Industrie eingesetzt. Dabei reicht die Anwendungsbreite von dünnen Schichten für dekorative Zwecke bis hin zur Ausbildung von Hartchromschichten, die eine größere Schichtdicke aufweisen. Bei der modernen Hartverchromung sind eine hohe Härte und Verschleißbeständigkeit, eine Beständigkeit gegen chemische Einflüsse, eine Korrosionsbeständigkeit sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit erstrebenswerte Vorteile.

Der überwiegende Teil der dekorativen Verchromung sowie fast die gesamte Hartverchromung wird mit CrO_3 als Elektrolyt durchgeführt. Die damit verbundenen Nachteile wie geringe Stromausbeuten bei gleichzeitig hohen Stromdichten, eine hohe Sensibilität gegenüber den Abscheidungsbedingungen bei einer geringen Streufähigkeit, sowie die Notwendigkeit des Einsatzes von Katalysatoren werden wegen der hervorragenden Schichteigenschaften von Chrom in Kauf genommen.

Als Chromelektrolyte werden zum einen solche mit fluoridhaltigen Katalysatoren eingesetzt, sogenannte Mischsäureelektrolyte, als auch solche mit fluoridfreien Katalysatoren. Die Mischsäureelektrolyte wurden aufgrund der Tatsache, daß das Arbeiten mit solchen Elektrolyten einen erheblichen Aufwand an analytischer Überwachung und Verfahrenskontrollen erforderten und ferner das Grundmaterial angeätzt wurde, allmählich von den fluoridfreien Katalysatoren verdrängt, wobei kontinuierlich versucht wurde, bei diesen Elektrolyten die Stromausbeute zu erhöhen. In weitaus größerem Maße als bei anderen metallabscheidenden

Elektrolyten ist die Stromausbeute der Chromelektrolyte von der Elektrolytzusammensetzung und den verwendeten Verfahren abhängig. Daher wurden kontinuierlich Versuche unternommen, die Stromausbeute bei der Verchromung zu erhöhen. So offenbart die Patentschrift DE 34 02 554 die Verwendung einer organischen Verbindung als Mittel zur Erhöhung der Stromausbeute, bei der galvanischen Abscheidung von Hartchrom. Als organische Verbindung wird dabei der Einsatz einer gesättigten aliphatischen Sulfonsäure bzw. eines Sulfonsäurederivats offenbart. Auch die US 4,588,481 sowie die US 5,176,813 offenbaren die Verwendung derartiger Substanzen zu dem Zweck, die Stromausbeuten zu erhöhen. Auch ist dem Stand der Technik aus der US-PS 37 45 097 bekannt, daß die Anwesenheit von Alkylsulfonsäuren im Elektrolyten zu irisierenden Effekten auf den an sich glänzenden Chromüberzügen führt, wodurch außergewöhnlich dekorative Überzüge abgeschieden werden.

Insbesondere die von Chromschichten bekannte Neigung zur Bildung von Mikrorissen, was zu einer geringen Korrosionsresistenz führt, hat zu der Suche nach Chromlegierungen geführt, welche die bekannten Vorteile verbessern, sowie die bekannten Nachteile beheben. Die Abscheidung von neben Chrom auch Molybdän oder Vanadium enthaltenden Legierungen ist in einschlägigen Veröffentlichungen beschrieben. Insbesondere wurde versucht, durch Chrom-Molybdänlegierungen die Korrosions-, Abrieb-, und Hitzebeständigkeit sowie die Härte zu verbessern. Tests zeigten jedoch, daß es sich als schwierig erwies, die veröffentlichten Verfahren zu reproduzieren. Desweiteren zeichnen sich die bekannten Verfahren zur Erzeugung einer Chrom-Molybdänlegierung durch eine äußerst geringe Stromausbeute aus, wodurch die bekannten Verfahren unökonomisch und im Bereich der Massengalvanisierung nicht einsetzbar waren.

Die im Stand der Technik bekannten Verfahren führen nur zu matten Chrom-Molybdänlegierungen, die ungleich unattraktiver im Vergleich zu den bekannten reinen Chromschichten sind. Ferner besteht ein Bedürfnis ein Verfahren zu entwickeln, welches durch die Arbeitsbedingungen wenig beeinflusst wird, um eine konstante Qualität bei geringem Kontrollaufwand zu gewährleisten. Ferner besteht ein Bedarf daran, die Härte der gebildeten Überzüge zu erhöhen.

Aufbauend auf dem bekannten Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung daher die **A u f g a b e** zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Chromlegierung bereitzustellen, welches die Erzeugung einer technisch brauchbaren Schicht gewährleistet. Ferner soll mit der Erfindung ein Elektrolyt zur Durchführung des Verfahrens vorgeschlagen werden.

G e l ö s t wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen, insbesondere metallischen Werkstoffen, wobei eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der wenigstens Chromsäure, Schwefelsäure, ein Isopolyanionen ausbildendes Metall, eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate sowie Fluoride enthält. Ferner wird zur Lösung der Aufgabe mit der Erfindung ein Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung einer Chromlegierung zur Verfügung gestellt, welcher wenigstens Chromsäure, Schwefelsäure, ein Isopolyanionen ausbildendes Metall, eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate sowie Fluoride enthält.

Gemäß eines ersten Lösungsansatzes wird mit der Erfindung vorgeschlagen, eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abzuscheiden, welcher neben Chrom- und Schwefelsäure auch ein Isopolyanionen ausbildendes Metall enthält, wie z.B. Molybdän, Vanadium, Wolfram oder Niob. Die Isopolyanionen ausbildenden Metalle werden vorzugsweise in Form von Säure zugegeben. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei die Verwendung von Molybdän erwiesen, das in Form von Molybdänsäure oder von Molybdänsalzen dem Elektrolyten zugesetzt werden kann.

Legierungen von Chrom und einem Isopolyanionen ausbildenden Metall und insbesondere Chrom-Molybdänlegierungen haben jedoch ein mattes, graues Aussehen. Dem Vorteil einer beispielsweise höheren Korrosionsbeständigkeit steht das stumpfe Aussehen, sowie eine äußerst aufwendige Verfahrensführung sowie die geringen Stromausbeuten entgegen. Darüber hinaus werden die Zusammensetzung der so abgeschiedenen Schichten stark von den Arbeitsbedingungen beeinflusst und sind dadurch wenig geeignet für eine technische Verwendung.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Zugabe einer kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure, deren Salzen und/oder deren Derivaten zu einem Elektrolyten, der neben Chromsäure auch Schwefelsäure und mindestens ein Isopolyanionen ausbildendes Metall enthält, es zur Abscheidung von glatten glänzenden Schichten definierter Zusammensetzung kommt. Die Zugabe einer kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Derivate bewirkt ferner, daß es zu einer über einen weiten Arbeitsbereich konstanten Abscheidung von Chromlegierungsschichten definierter Zusammensetzung kommt, wobei die Störanfälligkeit des Elektrolyten vermindert wird.

Ferner bewirkt die Zugabe einer kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure, deren Salzen und/oder deren Derivaten, daß der Chromsäuregehalt gesenkt werden kann. Bei konstantem Isopolyanionengehalt ist die Einbaurate des Isopolyanionen ausbildenden Metalls um so höher, je geringer die Konzentration an Chromsäure im Elektrolyten ist. In überraschender Weise zeigte sich nun, daß durch die Zugabe einer kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure, deren Salzen und/oder deren Derivaten zu einer neben Chromsäure auch Schwefelsäure und mindestens ein Isopolyanionen ausbildendes Metall enthaltenen Elektrolytlösung, bewirkt wird, daß die Konzentration an Chromsäure im Elektrolyten gesenkt werden kann und somit die Einbaurate des Isopolyanionen ausbildenden Metalls in die Legierung erhöht werden kann. Es wird in vorteilhafter Weise ermöglicht, auch mit im Verhältnis zur Konzentration des Isopolyanionen ausbildenden Metalls niedrigeren Chromsäurekonzentrationen zu arbeiten. Daher kann im Verhältnis weniger Chromsäure verwendet werden, was auch in vorteilhafter Weise zur Folge hat, daß Kosten eingespart werden können, da es nicht zuletzt zu einer Verminderung der Schadstoffmengen kommt.

Die Erniedrigung des Chromsäuregehalts und somit die Möglichkeit zur Erhöhung der Einbaurate des Isopolyanionen ausbildenden Metalls in die Legierung ist einerseits vorteilhaft für einige Eigenschaften der Schichten wie beispielsweise die Korrosionsbeständigkeit der Schichten. Sie hat jedoch den Nachteil, daß die Rauigkeit der Niederschläge durch den höheren Anteil wiederum steigt und die Schichten dadurch unansehnlicher und somit weniger verwertbar werden. Sie sind matt und neigen zu einer schlechteren Haftung.

Es zeigte sich nun in überraschender Weise, daß die Zugabe von Fluoriden erhebliche Verbesserungen in der abgeschiedenen Schicht bewirkt. Diese Verbesserungen zeigen sich insbesondere, wenn der Chromsäuregehalt im Verhältnis zur Konzentration des Isopolyanionen ausbildenden Metalls gesenkt wird. Der Begriff Fluoride schließt sowohl einfache als auch komplexe Fluoride ein. Die Zugabe von Fluoriden bewirkt in vorteilhafter Weise, daß die abgeschiedenen Schichten eine glatte Oberfläche aufweisen, einen hohen Glanz aufweisen und sich durch eine gute Haftung auszeichnen. Es werden technisch brauchbare Schichten abgeschieden. Durch die Zugabe von geringen Mengen an Fluoriden können ferner Chromlegierungen abgeschieden werden, die eine deutlich höhere Härte aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Erzeugung einer technisch brauchbaren Chromlegierungsschicht mit konstanter Zusammensetzung zu gewährleisten, welche sich durch einen dekorativen Glanz, eine glatte Oberfläche sowie gute Haftungseigenschaften auszeichnet. Die kombinierte Beigabe einer kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure mit einem Isopolyanionen ausbildenden Metall sowie Fluoriden führt daher in überraschender Weise zu einer verbesserten Chromlegierungsabscheidung. Der Sulfonsäurezusatz bewirkt, daß im Verhältnis die Chromsäurekonzentration im Elektrolyten gesenkt werden kann, was zu einer höheren Einbaurate des Isopolyanionen ausbildenden Metalles in die Legierung führt. Die Zugabe einer geringen Fluoridmenge bewirkt, daß Haftfestigkeit, Glanz und Glattheit der Schichten deutlich steigen. Dadurch kann die Einbaurate des Isopolyanionen ausbildenden Metalls in die Chromlegierung erhöht werden und es werden trotzdem technisch brauchbare Schichten abgeschieden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus dem erfindungsgemäßen Elektrolyten abgeschiedene Schicht weist vorteilhafte Eigenschaften auf, die sie sowohl gegenüber den reinen Chromüberzügen als auch den im Stand der Technik bekannten Chromlegierungen auszeichnet. Dies zeigt sich deutlich bei Chrom-Molybdänlegierungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die technische Verwendung der ansonsten zu stark von den Arbeitsbedingungen beeinflussten, matten und grauen Chrom-Molybdänlegierungen. Darin liegt auch ein Vorteil gegenüber reinen Chromüberzügen, die auch eine hohe Sensibilität gegenüber den Abscheidebedingungen aufweisen. Dadurch ist das

erfindungsgemäße Verfahren in besonderen Maße wirtschaftlich, da die Produktqualität eine höhere Konstanz aufweist und somit ein geringerer Ausschuß anfällt.

Als insbesondere vorteilhaft hat sich der Einsatz von gesättigten, aliphatischen Sulfonsäuren mit maximal zwei Kohlenstoffatomen und maximal sechs Sulfonsäuregruppen bzw. deren Salzen oder Halogenderivaten erwiesen. So führt der Einsatz einer gesättigten aliphatischen Sulfonsäure bzw. von deren Salzen oder Halogenderivaten nicht nur zu einer Erhöhung der Stromausbeute, sondern auch zu dem oben genannten überraschenden Einfluß auf die Legierungszusammensetzung und die Toleranz der erfindungsgemäß abgeschiedenen Legierung gegenüber den Arbeitsbedingungen. Dieser Einfluß ist völlig neu, und das erfindungsgemäße Verfahren bietet daher erstmals die Möglichkeit, wenig aufwendig beispielsweise auch glänzende Chromlegierungen herzustellen, welche viele vorteilhafte Eigenschaften von reinen Chromschichten aufweisen, sowie zusätzliche, durch die Legierung begünstigte Eigenschaften aufweisen, was insgesamt zu einer brauchbaren Schicht führt, welche sowohl den reinen Chromschichten als auch den bekannten Chromlegierungen, wie beispielsweise den Chrom-Molybdän-Legierungsschichten in vielerlei Hinsicht überlegen ist.

So weisen beispielsweise Chrom-Molybdänschichten, die aus einem schwefelsauren Elektrolyten abgeschieden werden, bei geringer Rißdichte breite Risse auf, die von der Oberfläche bis zum Grundmaterial reichen können, was die Korrosionsbeständigkeit verschlechtert. Das erfindungsgemäße Verfahren überkommt diesen Nachteil durch die Zugabe einer kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Derivate, da sich dadurch die Rißdichte deutlich erhöht. Die Risse der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Schichten sind daher sehr fein und reichen nicht mehr bis zum Grundmaterial. Dies beeinflußt außerordentlich vorteilhaft die Korrosionsbeständigkeit und bewirkt einen klaren Vorteil der mit den erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Schichten gegenüber beispielsweise den bekannten Chrom-Molybdänschichten.

So zeigten Untersuchungen, daß reine Chrombeschichtungen deutlich höhere anodische Ströme erlauben, als die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Legierungsschichten. Ferner zeigte sich, daß bei der Verwendung von beispielsweise Molybdänverbindungen zusammen mit organischen Verbindungen Schichten abgeschieden werden, die im Vergleich zu den reinen Chromschichten deutlich geringere anodische Korrosionsströme aufweisen. Dadurch wird gezeigt, daß die erfindungsgemäß abgeschiedenen Schichten eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit als reine Hartchromschichten aufweisen. Dieser deutliche Unterschied resultiert ferner in einer besseren chemischen Beständigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Schicht gegenüber Chloriden.

Des weiteren zeichnen sich die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Schichten in vorteilhafter Weise durch eine große Härte und einen hohen Abriebwiderstand aus. Die Härte des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Überzugs kann aufgrund der im Elektrolyten enthaltenen Fluoride Werte von über 1050 VH 0,1 aufweisen. In Tests nachgewiesen wurden Härten von 1300 HV 0,1 und mehr.

Der Elektrolyt enthält Chromsäure in einer Menge von 100 g/l bis 400 g/l in Abhängigkeit von der gewünschten Einbaurate des Isopolyanionen ausbildenden Metalls. Zusätzlich weist der Elektrolyt katalysierende Schwefelsäure in einem Mengenbereich von 1 g/l bis 6 g/l auf, wobei er jedoch vorzugsweise 2 g/l enthält. Besonders vorteilhaft ist es, wenn mit einem Verhältnis von Chrom- zu Schwefelsäure von 100:1 gearbeitet wird.

Die kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäuren deren Salze und/oder Derivate werden in einer Konzentration von über 0,1 g/l dem Elektrolyten zugesetzt, als insbesondere vorteilhaft hat sich eine Menge von 2 g/l erwiesen. Die Zugabe der kurzkettigen, aliphatischen Sulfonsäure, deren Salze und/oder Derivate ermöglicht es, daß auch mit im Verhältnis zur Konzentration des des Isopolyanionan ausbildenden Metalls im Elektrolyten niedrigen Chromsäurekonzentrationen gearbeitet werden kann.

Das jeweilige Isopolyanionen ausbildende Metall wird dem Elektrolyten in Mengen von ca. 1g/l bis hin zur Löslichkeitsgrenze zugegeben. Die Löslichkeitsgrenze variiert jeweils in Abhängigkeit vom Chromsäuregehalt.

Gemäß einer Ausführungsform wird dem Elektrolyten als Isopolyanionen ausbildendes Metall Molybdän in Form von Molybdänsäure (Ammoniummolybdat) oder Alkalmolybdat zugegeben. Das Verhältnis von Chromsäure zu der Molybdänverbindung beträgt vorzugsweise ca. 2:1. Der Zusatz von 50-90 g/l Molybdänsäure hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird dem Elektrolyten als Isopolyanionen ausbildendes Metall Vanadium zugegeben. Zur Erzeugung eines vanadiumhaltigen Elektrolyten wird bevorzugt Ammoniummetavanadat, Vanadinsäure oder Vanadiumpentoxid zugesetzt. Das Verhältnis von Chromsäure zu der Vanadiumverbindung beträgt vorzugsweise ca. 5:1.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Elektrolyten Niob als Isopolyanionen ausbildendes Metall zugegeben. Niob wird dem Elektrolyten vorzugsweise in Form von Niobsäure zugegeben. Das Verhältnis von Chromsäure zu der Niobverbindung beträgt ca. 50:1.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird dem Elektrolyten Wolfram als Isopolyanionen ausbildendes Metall zugegeben. Wolfram wird dem Elektrolyten vorzugsweise in Form von Alkaliwolframat zugesetzt. Das Verhältnis von Chromsäure zu der Wolframverbindung beträgt ca. 40:1.

Bereits geringe Mengen an Fluoriden im Elektrolyten sind ausreichend, um die außerordentlichen und überraschenden Effekte zu bewirken. Die Fluoride können dem Elektrolyten als Säure oder Alkalisalze zugegeben werden. In gleicher Weise können auch komplexe Fluoride eingesetzt werden. Diese Verbindungen werden in Mengen von 30 bis 800mg/l zugesetzt. Diese Mengen haben die oben beschriebenen positiven Effekte auf die Härte, den Glanz, die Rauigkeit und die Haftung der Schichten zur Folge. Vorzugsweise werden dem Elektrolyten Fluoride in Mengen von 30 bis 300mg/l zugegeben. In diesem Konzentrationsbereich

arbeitet der Elektrolyt in vorteilhafter Weise praktisch nicht ätzend, so daß das zu beschichtende Grundmaterial nicht angegriffen wird.

In vorteilhafter Weise ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß die Betriebsparameter Elektrolytzusammensetzung, Elektrolyttemperatur und/oder Stromdichte in Abhängigkeit der gewünschten Einbaürate des Isopolyanionen ausbildenden Metalls und des Aussehens der Schicht eingestellt werden können. So kann nach den jeweiligen Anforderungen gezielt eine erfindungsgemäßer Überzug bereitgestellt werden.

Die Einbauraten für Vanadium in die Legierungsschicht liegen für Vanadium bei ca. 0,01 bis 0,05%, für Niob bei ca. 0,01 bis 0,5%, für Molybdän bei ca. 0,1 bis 10% und für Wolfram bei ca. 0,01 bis 0,5%.

Zur Abscheidung der Chromlegierung wird der Elektrolyt mit einer Außenstromquelle verbunden. In vorteilhafter Weise erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren einen weiten Stromdichte-Arbeitsbereich, bei Gewährleistung einer hellmatten bis sehr glänzenden Schichtabscheidung. Dabei kann eine Bestromung mit einer Stromdichte im Bereich von 5 A/dm² bis wenigstens 200 A/dm² durchgeführt werden, so daß auch eine High Speed Verchromung problemlos möglich ist.

Vorteilhafter Weise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine sich haftende, korrosionsbeständige und glänzende Schicht bei hoher kathodischer Stromausbeute abzuscheiden. Dabei wird vorzugsweise mit einer kathodischen Stromausbeute von nicht weniger als 15% gearbeitet. Insbesondere vorteilhaft hat sich ein Überzug erwiesen, der bei einem Stromdichte-Arbeitsbereich von 20-50 A/dm² gebildet wird. Es hat sich gezeigt, daß durch Wahl der Stromdichte in vorteilhafter Weise auch das Aussehen der abgeschiedenen Legierungen beeinflußt werden kann.

Die Erfindung soll anhand einiger Beispiele erläutert werden, die ausschließlich der Erläuterung dienen.

1. Chrom-Molybdänschichten

Beispiel A

In einem Elektrolyten mit 180g/l Chromsäure (CrO_3), 90g/l Molybdänsäure (handelsübliche Qualität, ca. 85% MoO_3) und 1% Schwefelsäure, bezogen auf den Chromsäuregehalt, wird auf einem Körper aus Stahl bei 55°C und einer kathodischen Stromdichte von 50 A/dm² bei Zugabe von 2,1 g/l Methansulfonsäure, eine korrosionsbeständige Chrom-Molybdänschicht abgeschieden. Die Härte des gebildeten Überzugs liegt unterhalb von 1050 HV 0,1. Die Stromausbeute liegt bei 15 bis 16%.

Sofern diesem Elektrolyten Fluoride in einer Konzentration von 280mg/l zugegeben werden, wird bei gleichen Verfahrensbedingungen eine korrosionsbeständige und technisch brauchbare Legierungsschicht abgeschieden, die eine Härte von 1300 HV 0,1 aufweist. Die Stromausbeuten liegen wiederum in einem Bereich von ca. 16%. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aus dem erfindungsgemäßen Elektrolyten abscheidbare Legierungsschichten weisen eine Härte auf, die deutlich über den nach herkömmlichen Methoden erzielbaren Härten liegt und die auf die Zugabe der Fluoride rückführbar ist. Sofern die kathodische Stromdichte gesenkt wird, verändert sich das Aussehen der abgeschiedenen Legierungsschicht. Bei einer Stromdichte von 30 A/dm² wird das Aussehen der abgeschiedenen Schichten deutlich verbessert.

Beispiel B

In einem Elektrolyten mit 200g/l Chromsäure, 60g/l Molybdänsäure (handelsübliche Qualität ca. 85% (MoO_3)) und 1% Schwefelsäure bezogen auf den Chromsäuregehalt, wird auf einem Körper aus Stahl unter Zugabe von 2,1 g/l Methansulfonsäure bei einer Stromdichte von 50A/dm² und einer Temperatur von 55°C eine Chrom-Molybdän-Legierungsschicht abgeschieden. Die abgeschiedene Schicht ist matt und weist eine Härte von 945 HV 0,1 auf.

Nach Zugabe von 280mg/l Fluorid in Form von Fluorokieselsäure wird reine glänzende Legierungsschicht abgeschieden, mit einer Härte von ca. 1050 HV 0,1.

2. Chrom-Vanadium-Schichten

In einem Elektrolyten mit 200g/l Chromsäure (CrO_3), 35,5g Ammoniummetavanadat und 1% Schwefelsäure, bezogen auf den Chromsäuregehalt, wird ein Körper aus Stahl bei 55°C und einer Stromdichte von 50 A/dm² nach Zugabe von 2,1g Methansulfonsäure beschichtet. Bei einer Stromausbeute von 22,5% zeigt die abgeschiedene Schicht Mattigkeiten. Nach Zugabe von 280 mg/l Fluorid- als Fluorokieselsäure- wird eine hochglänzende Legierungsschicht abgeschieden. Die Stromausbeute liegt bei 22,8%.

Diese Ausführungsbeispiele dienen der Erläuterung und sind nicht beschränkend. Die zuzusetzenden Mengen der einzelnen Katalysatoren können variieren und hängen von der Badzusammensetzung und den Abscheidungsbedingungen ab.

Mit dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich sämtliche metallische Werkstoffe mit einer Chromlegierung überziehen. Insbesondere der Einsatz von Molybdän als Isopolyanionen ausbildendes Metall ist vorteilhaft. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Chrom-Molybdän-Legierungsschichten zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Chrom-Molybdänlegierungen insbesondere durch ihr glattes, hellmattes bis glänzendes Aussehen aus, sowie gegenüber reinen Chromschichten durch ihre bessere Korrosionsbeständigkeit, insbesondere ihre chemische Beständigkeit gegenüber Chloriden. Ferner werden Schichten abgeschieden, die aufgrund der Fluoride eine erheblich größere Härte von 1300 HV 0,1 und mehr aufweisen können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen, insbesondere metallischen Werkstoffen, wobei eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der wenigstens
 - Chromsäure
 - Schwefelsäure
 - ein Isopolyanionen ausbildendes Metall
 - eine kurzkettige alipathische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate und
 - Fluorideenthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten das Isopolyanionen ausbildende Metall in einer Menge von 1g/l bis zur Löslichkeitsgrenze zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten als Isopolyanionen ausbildendes Metall Molybdän, Vanadium, Niob und/oder Wolfram zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Molybdän in Form von Molybdänsäure und/oder Alkalimolybdat, Vanadium in Form von Ammoniummetavanadat, Vanadinsäure und/oder Vanadiumpentoxid, Niob in Form von Niobsäure und Wolfram in Form von Alkaliwolframat zugegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Chromsäure zu dem Isopolyanionen ausbildenden Metall in der jeweiligen Zugabeform bei Vanadium ca. 5:1, bei Niob ca. 50:1, bei Molybdän ca. 2:1 und bei Wolfram ca. 40:1 beträgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kurzkettigen alipathischen Sulfonsäuren, deren

Salze und/oder deren Halogenderivate dem Elektrolyten in einer Konzentration von 0,1 bis 10g/l, vorzugsweise 2g/l, zugegeben werden.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Schwefelsäure in einem Mengenbereich von 1g/l bis 6g/l, vorzugsweise 2g/l, zugegeben werden, wobei das Verhältnis von Chrom- zu Schwefelsäure vorzugsweise 100:1 beträgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten die Fluoride in Mengen von 30 bis 800mg/l, vorzugsweise 30 bis 300mg/l, zugegeben werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestromung mit einer Stromdichte von 20 bis 100 A/dm² erfolgt.
10. Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung einer Chromlegierung, dadurch gekennzeichnet, daß dieser wenigstens
 - Chromsäure
 - Schwefelsäure
 - ein Isopolyanionen ausbildendes Metall
 - eine kurzkettige alipathische Sulfonsäure, deren Salze und/oder deren Halogenderivate und
 - Fluorideenthält.
11. Elektrolyt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt die Isopolyanionen ausbildenden Metalle in Form von Säure enthält.
12. Elektrolyt nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als Isopolyanionen ausbildendes Metall Molybdän, Vanadium, Niob und/oder Wolfram enthält.

13. Elektrolyt nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß er Molybdän in Form von Molybdänsäure und/oder Alkalimolybdat, Vanadium in Form von Ammoniummetavanadat, Vanadinsäure und/oder Vanadiumpentoxid, Niob in Form von Niobsäure und Wolfram in Form von Alkaliwolframat enthält.
14. Elektrolyt nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß im Elektrolyten das Verhältnis von Chromsäure zu dem Isopolyanionen ausbildenden Metall in der jeweiligen Zugabeform bei Vanadium ca. 5:1, bei Niob ca. 50:1, bei Molybdän ca. 2:1 und bei Wolfram ca. 40:1 beträgt.
15. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Chromsäure zu Schwefelsäure ca. 100:1 beträgt.
16. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Fluoride in einem Konzentrationsbereich von 30 bis 800mg/l, vorzugsweise 30 bis 300mg/l, aufweist.
17. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt die kurzkettigen aliphatischen Sulfonsäuren, deren Salze und/oder deren Halogenderivate in einer Konzentration von über 0,1g/l, vorzugsweise 0,1 bis 10g/l enthält.
18. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß aus diesem eine Legierung aus Chrom und einem Isopolyanionen ausbildendem Metall abscheidbar ist, die eine Härte von über 1050HV 0,1 aufweist.
19. Chromlegierungsschicht aus Chrom und wenigstens einem Isopolyanionen ausbildenden Metall, abscheidbar aus einem Elektrolyten nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Legierungsschicht eine Härte von über 1050HV 0,1 aufweist.
20. Chromlegierungsschicht nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie glänzend ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D3/56 C25D3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 196 108 A (WILMETH THOMAS S. ET AL) 23 March 1993 (1993-03-23) column 2, line 12-29 column 4, line 24-66 column 5, line 1-18 -/-	1-7, 9-15, 17-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2002

Date of mailing of the international search report

25/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12747

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HERBANSKY, LADISLAV ET AL: "Electrodeposition of an antiabrasive layer on steel parts" retrieved from STN Database accession no. 102:35412 CA XP002189917 abstract & CS 214 553 B (CZECH.) 28 May 1982 (1982-05-28)</p> <p>----</p>	1-5, 7-16, 18, 19
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198215 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1982-30415E XP002166021 & SU 834 264 A (MOSCOW METALLURG EVENING), 30 May 1981 (1981-05-30) abstract</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12747

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5196108	A	23-03-1993	NONE	
CS 214553	B	28-05-1982	CS 214553 B1	28-05-1982
SU 834264	A	30-05-1981	SU 834264 A1	30-05-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12747

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C25D3/56 C25D3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 196 108 A (WILMETH THOMAS S ET AL) 23. März 1993 (1993-03-23) Spalte 2, Zeile 12-29 Spalte 4, Zeile 24-66 Spalte 5, Zeile 1-18 --- -/-	1-7, 9-15, 17-19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/02/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

h Aktenzeichen

PCT/EP 01/12747

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HERBANSKY, LADISLAV ET AL: "Electrodeposition of an antiabrasive layer on steel parts" retrieved from STN Database accession no. 102:35412 CA XP002189917 Zusammenfassung & CS 214 553 B (CZECH.) 28. Mai 1982 (1982-05-28)</p> <p>---</p>	1-5, 7-16,18, 19
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198215 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1982-30415E XP002166021 & SU 834 264 A (MOSCOW METALLURG EVENING), 30. Mai 1981 (1981-05-30) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5196108	A	23-03-1993	KEINE
CS 214553	B	28-05-1982	CS 214553 B1 28-05-1982
SU 834264	A	30-05-1981	SU 834264 A1 30-05-1981